

TRANSPARENT METAL OXIDE SUPERFINE PARTICLE HAVING ULTRAVIOLET LIGHT SCREENING ABILITY

Patent number: JP2000264632
Publication date: 2000-09-26
Inventor: YOSHIOKA KEN; FUKAZAWA NOBUYUKI; UEMOTO YOSHIHITO; FUJII HISASHI; OKUDA TETSUYA; MITANI HIROAKI
Applicant: KANAGAWA PREFECTURE; KIRA KESHOHIN KK
Classification:
- international: **B22F1/00; B22F1/02; C01G9/02; C01G23/04; B22F1/00; B22F1/02; C01G9/00; C01G23/00; (IPC1-7): C01G9/02; B22F1/00; B22F1/02; C01G23/04**
- european:
Application number: JP19990069123 19990315
Priority number(s): JP19990069123 19990315

Report a data error here

Abstract of JP2000264632

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a transparent metal oxide superfine particle having controlled photocatalytic activity, excellent dispersion stability, ultraviolet light screening ability and modified surface.
SOLUTION: This metal oxide superfine particle having a modified surface is obtained by making a surfactant composed of a polyoxyalkylene alkyl ether chain containing an end group with high acidity, and being capable of controlling HLB adsorbed on metal oxide superfine particle having 10-100 nm average particle diameter and a band gap corresponding to 3-5 eV to raise dispersion stability in a liquid phase and coating the particle with a thin layer of a polysiloxane using an alkoxysilane containing a plurality of alkoxy groups to control photocatalytic activity.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-264632

(P2000-264632A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 1 G 9/02 | | C 0 1 G 9/02 | A 4 G 0 4 7 |
| B 2 2 F 1/00 | | B 2 2 F 1/00 | E 4 K 0 1 8 |
| | 1/02 | 1/02 | B |
| C 0 1 G 23/04 | | C 0 1 G 23/04 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平11-69123 | (71) 出願人 | 000192903 神奈川県 神奈川県横浜市中区日本大通 1 |
| (22) 出願日 | 平成11年3月15日 (1999.3.15) | (71) 出願人 | 593010361 精細化粧品株式会社 東京都港区南青山4丁目9番18号 |
| | | (72) 発明者 | 吉岡 謙 東京都町田市南成瀬1丁目15番2号 サン ホワイトM105-23 |
| | | (72) 発明者 | 深澤 宜行 神奈川県横浜須賀町安針台2番1-203号 |
| | | (74) 代理人 | 100075258 弁理士 吉田 研二 (外2名) |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線遮蔽能を有する透明性金属酸化物超微粒子

(57) 【要約】

【課題】光触媒活性を抑制し、分散安定性に優れた紫外線遮蔽能を有する表面改質された透明性金属酸化物超微粒子を提供する。

【解決手段】本発明の表面改質された金属酸化物超微粒子は、平均粒径が10～100nmで、バンドギャップが3～5eVに相当する金属酸化物超微粒子に、酸性度の高い末端基を持ちHLBのコントロールが可能なポリオキシアルキルアルキルエーテル鎖からなる界面活性剤を吸着させて液相中における分散安定性を高め、さらにアルコキシ基が複数個からなるアルコキシシランを用いてポリシロキサンを薄層コートして光触媒活性を抑制したものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線遮蔽能を有する平均粒径10～100nmの金属酸化物超微粒子を非イオン性界面活性剤で分散安定化した後、アルコキシシランを用いてポリシロキサンを表面に形成させることによって表面改質した透明性金属酸化物超微粒子。

【請求項2】 前記金属酸化物のバンドギャップが3～5eVである請求項1記載の透明性金属酸化物超微粒子。

【請求項3】 前記非イオン性界面活性剤は酸性度の高い末端基を有し、HLBのコントロールが可能なポリオキシアルキルアルキルエーテル鎖からなる請求項1記載の透明性金属酸化物超微粒子。

【請求項4】 前記アルコキシシランのアルコキシ基が複数個からなる請求項1記載の透明性金属酸化物超微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可視光領域に透明で、光触媒活性が抑制され、分散安定性が制御された紫外線遮蔽能を有する表面改質された透明性金属酸化物超微粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、紫外線遮蔽剤としては、有機系の紫外線遮蔽剤が一般的に用いられてきた。しかしながら、この有機系紫外線遮蔽剤は、それ自体が光により劣化するという問題があり、近年では、紫外線遮蔽剤は、有機系から無機系への転換が求められている。

【0003】そこで、無機系の紫外線遮蔽剤として、金属酸化物のバンドギャップが3～5eVに相当する酸化チタン、酸化亜鉛等の超微粒子が、可視光領域で高い透明性を有し、かつ紫外線領域で高い遮蔽性を有するということが注目されている。しかしながら、それらは光触媒活性を持つために、基剤や配合剤に含まれる油成分の劣化が問題となっている。また、紫外線遮蔽剤がサンスクリーン化粧品等に用いられた場合、この光触媒活性により皮膚表面上の皮脂の酸化を促進したりして好ましくない影響を与えることも指摘されている。従って、上記超微粒子表面の光触媒活性を抑制することが求められている。更に、前記光触媒活性の抑制に加え、紫外線遮蔽能を高める上記超微粒子の液相における分散安定性を良くすることも同時に求められている。

【0004】上述の超微粒子表面の光触媒活性を抑制する方法として、例えば超微粒子の表面を改質する方法が提案されている。そして、この表面を改質する方法としては、例えば(i)特開平1-153529号公報に記載された酸化チタンを有機チタン化合物、アニオン系界面活性剤、有機ケイ素化合物を用いて表面改質する方法、(ii)特開平4-161245号公報に記載された酸化亜鉛をシロキサン系無機化合物、アクリル系有機化

合物を用いて表面改質する方法等が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者の方法は、非晶質酸化チタン超微粒子の表面改質にしか用いることができない。一方、後者の方法は、酸化亜鉛超微粒子を表面改質して、親水性および疎水性(親油性)を調整し得ると記載されているが、光触媒活性の抑制に対する対策が講じられていない。

【0006】また、透明性を要求される製品(例えば、化粧品、塗料、合成樹脂等)に紫外線遮蔽剤として金属酸化物超微粒子を添加する場合には、可視光領域における透明性も要求される。

【0007】さらに、金属酸化物超微粒子を上記製品に配合する場合には、分散安定性が要求される。配合される基剤としては、一般に大きく分けて親水性あるいは疎水性(親油性)の両方の場合があり、どちらの場合にも分散安定性がよいことが求められている。特に、高濃度で配合しても分散安定性が保たれることが、紫外線遮蔽効果を高めるために要求されている。

【0008】本発明は上記のような課題について鑑みたものであり、その目的は、光触媒活性が抑制され、分散安定性が制御された紫外線遮蔽能を有する透明性金属酸化物超微粒子を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】以上のような課題を解決するために、本発明の透明性金属酸化物超微粒子は、以下の特徴を有する。

【0010】(1)紫外線遮蔽能を有する平均粒径10～100nmの金属酸化物超微粒子を非イオン性界面活性剤で分散安定化した後、アルコキシシランを用いて表面にポリシロキサンを形成させて表面改質した透明性金属酸化物超微粒子である。

【0011】平均粒径を10～100nmとした金属酸化物超微粒子としたことにより、可視光領域で透明性を有することとなる。また、表面にポリシロキサンを形成させることによって、光触媒活性が抑制される。

【0012】(2)上記(1)記載の透明性金属酸化物超微粒子において、前記金属酸化物のバンドギャップが3～5eVである。

【0013】金属酸化物のバンドギャップを3～5eVとしたことにより、可視光領域で透明性を有し、かつ紫外線遮蔽能を有することとなる。

【0014】(3)上記(1)記載の透明性金属酸化物超微粒子において、前記非イオン性界面活性剤は、酸性度の高い末端基を有すると同時にHLBのコントロールが可能なポリオキシアルキルアルキルエーテル鎖からなる。

【0015】上記非イオン性界面活性剤を金属酸化物超微粒子に吸着させることによって、金属酸化物超微粒子の分散を安定化させ、次いで粒子表面にポリシロキサン

の薄層を均一に形成させることを促進することができる。また、HLB（界面活性剤の親水性・親油性のバランス）の異なる界面活性剤を選択することで、水系あるいは油系の基剤のどちらにも分散安定化することができる。さらに、製品に高濃度配合しても分散安定性がよい。

【0016】（4）上記（1）記載の透明性金属酸化物超微粒子において、前記アルコキシシランのアルコキシ基が複数個からなる。

【0017】アルコキシ基が複数個からなるアルコキシシランを用いることにより、金属酸化物微粒子表面に強固でかつ薄層にポリシロキサンを被覆することができ、光触媒活性を抑制できる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の好適な一実施例を説明する。

【0019】本発明は、平均粒径が10～100nmで、バンドギャップが3～5eVに相当する金属酸化物超微粒子に、酸性度の高い末端基を持つと同時にHLBのコントロールが可能なポリオキシアルキルアルキルエーテル鎖からなる界面活性剤を吸着させた後、アルコキシ基が複数個からなるアルコキシシランを用いてポリシロキサンを薄層コートしたものに關するものである。

【0020】本発明において用いられる金属酸化物は、バンドギャップが3～5eVであり、このようなものとして、たとえば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム等が挙げられる。金属酸化物のような無機系材料による紫外線遮蔽効果は、吸収効果と散乱効果の2つに大きく分けられる。散乱効果を大きくするためには、材料の種類としては、屈折率の大きい酸化チタン、酸化亜鉛が好ましい。また、平均粒径は、可視光領域で透明であるためには200nm以下、紫外光領域で散乱効果を大きくするためには10～100nmが好ましい。すなわち、10～100nmが好ましい。

【0021】本発明に用いられる非イオン性界面活性剤は、酸性度の高い（pH3以下）末端基を持つと同時にHLBのコントロールが可能なポリオキシアルキルアルキルエーテル鎖から構成される。末端基としては、リン酸、カルボン酸、スルホン酸、硫酸が好ましい。ポリオキシアルキルアルキルエーテル鎖としては、ポリオキエチレンアルキルエーテル鎖、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル鎖が好ましい。

【0022】非イオン系界面活性剤を吸着させる方法としては、有機溶媒中で金属酸化物超微粒子を十分に分散させている中に、界面活性剤を溶液に対して1～10重量%添加して、室温で粒子を十分分散させながら粒子表面に吸着させる方法を用いる。

【0023】上記有機溶媒としては、例えば、HLBの小さいものに対してはヘキサン、シクロヘキサン等が、HLBの大きいものに対してはエタノール、メタノール

ル等が好ましい。

【0024】本発明に用いられるアルコキシシランは、複数のアルコキシ基を持つものであり、このようなものとして、たとえば、ジメチルジメトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。アルコキシシランは、有機溶媒中に0.01～10重量%溶解して用いる。

【0025】ここで用いる有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等が好ましい。

【0026】アルコキシシランと非イオン界面活性剤で分散安定化された金属酸化物超微粒子との反応は、20～80℃の温度条件下、有機溶媒中で界面活性剤の強い酸性の末端基で酸性化された表面吸着水とアルコキシシランが加水分解・重縮合を起こすことによって行われる。

【0027】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0028】実施例1

酸化亜鉛超微粒子（平均粒径30nm）を界面活性剤であるテトラオキシエチレンラウリルエーテルリン酸（以後活性剤Aと呼ぶ、ちなみにHLB=9.9）のヘキサン溶液（6重量%）に添加し、室温で1時間程度攪拌しながら吸着させた後、ろ過・乾燥後、界面活性剤を表面に吸着させた酸化亜鉛超微粒子を得た。これをテトラエトキシシランのエタノール溶液（1重量%）に添加し、70℃で1時間反応させ、ろ過乾燥後、界面活性剤で分散安定化され、ポリシロキサンで薄層コートされた酸化亜鉛超微粒子を得た。

【0029】上記のようにして得られた試料について、以下のようにして紫外線遮蔽性および可視光透明性、光触媒活性、分散安定性の評価を行った。結果については各々図1および図2、表1、表2に示す。

【0030】〔紫外線遮蔽性および可視光透明性評価法〕得られた試料5mgをn-ヘキサンあるいは2-プロパノール50ml中に超音波分散し、その少量を採取して、10mm角の石英セルに注入して、紫外・可視吸収スペクトルを透過法によって分光光度計（島津UV-3100PC）を用いて測定した。

【0031】〔光触媒活性評価法〕得られた試料1gをシクロヘキサン150ml中に分散させたものを内部照射型光化学反応器に注入し、十分な攪拌を行いながら、高圧水銀ランプ（100W）で照射しながら一定温度（室温）で光反応を行わせた。その際に単独に生成するシクロヘキサノンの5時間後の生成量をNMR（日本電子JNM400A）で定量することで、シクロヘキサノの分解率を求め、光触媒活性を評価した。

【0032】〔分散性評価法〕得られた試料1gを、HLBが小さい（疎水性）界面活性剤を用いた場合は流動パラフィン50mlに、HLBが大きい（親水性）界面活性剤を用いた場合はジエチレングリコール50mlに加えて、超音波分散を行った後、約半日静置し、沈降体積（＝（沈降体の高さ）／（全体の高さ）と定義する）から、分散性の評価を行った。すなわち、分散性が悪いものは、粒子同士が密着しかさ高くなるため、見かけ上大粒子のように振る舞うので速く沈んで、かさ高い沈降を作るため、沈降体積が大きくなるのに対し、分散性が良いものは、大部分の粒子が液中に分散しているため沈降が遅く、また沈降するとしても微粒子のまま沈降するため、微粒子が密に詰まるので沈降体積が小さくなる。

【0033】実施例2

実施例2は、実施例1の酸化亜鉛を酸化チタンに、非イオン界面活性剤をテトラオキシエチレンドデシルエーテルリン酸（HLB＝9.0）をデカオキシエチレントリデシルエーテルリン酸（HLB＝13.3）（以後活性剤Bと呼ぶ）に代えた以外は、前述の製造方法に準拠した。

【0034】比較例1

酸化亜鉛超微粒子をテトラエトキシシランのエタノール溶液（1重量％）に加え、攪拌しながら70℃で1時間還流し、ろ過乾燥後、ポリシロキサンで表面改質した試料を得た。

【0035】比較例2

比較例2は、比較例1の酸化亜鉛を酸化チタンに代えた以外は、上記製造方法に準拠した。

【0036】

〔表1〕

表1 各試料の光触媒活性

| 試料名 | 5時間後の分解率 |
|---------------------------|----------|
| 実施例1 | 0% |
| 比較例1 | 0% |
| 参考例（未処理ZnO） | 0.033% |
| 実施例2 | 0.035% |
| 比較例2 | 0.038% |
| 参考例（未処理TiO ₂ ） | 0.107% |

〔表2〕

表2 各試料の分散性^(注)

| 試料名 | 沈降体積 |
|---------------------------|-------|
| 実施例1-(1)(試料濃度2%) | 5/40 |
| 実施例1-(2)(試料濃度10%) | 20/40 |
| 比較例1 | 20/40 |
| 参考例（未処理ZnO） | 20/40 |
| 実施例2 | 4/40 |
| 比較例2 | 10/40 |
| 参考例（未処理TiO ₂ ） | 16/40 |

注）実施例1-(2)を除いて、試料濃度は全て2%

【0037】〔結果の評価〕

1. 紫外線遮蔽性および可視光透明性

図1の結果から、酸化亜鉛超微粒子をポリシロキサン処理すると、可視光透明性はわずかに低下したものの、紫外線遮蔽効果はやや向上した。それに加えて、界面活性剤処理すると、さらにこの傾向が強まっている。酸化チタン超微粒子の場合も、図2の結果から、同様の傾向が確認できた。

【0038】2. 光触媒活性

表1の結果から、酸化亜鉛および酸化チタン超微粒子ともに、ポリシロキサン処理することで、光触媒活性が抑制されていることがわかる。

【0039】3. 分散安定性

表2の結果から、酸化亜鉛の場合は、ポリシロキサン処理しても非極性溶媒であるn-ヘキサン中での分散性は変わらないものの、それに加えてHLBの小さい（親油性の）界面活性剤Aで処理すると、未処理酸化亜鉛よりも沈降体積が1/4小さくなり、分散性が4倍向上していることがわかる。また、酸化亜鉛を5倍の量加えても未処理酸化亜鉛と同等の沈降体積を示し、高濃度に配合できる可能性についても確認できた。酸化チタンの場合は、ポリシロキサン処理すると、極性溶媒（親水性溶媒）である2-プロパノールに対する分散性は向上し、それに加えてHLBの大きい界面活性剤B（親水性が強いタイプ）で処理すると、未処理酸化チタンよりも沈降体積が1/4小さくなり、分散性が4倍向上していることがわかる。

【0040】上記の結果から、本発明の透明性金属酸化物微粒子は、透明で高い紫外線遮蔽能力を有し、光による光触媒活性が抑制され、また前記超微粒子を高濃度に配合しても透明で分散安定性がよいことが判明した。

【0041】

〔発明の効果〕以上のように、本発明に係る透明性金属酸化物超微粒子によれば、可視光領域で高い透明性、紫外光領域で高い遮蔽性を持ち、同時に光による有機系材料の劣化を起こさず、液相の種類（水系あるいは油系等）によらずに分散安定性が良い金属酸化物超微粒子を提供することができる。更に、本発明に係る透明性金属酸化物

超微粒子は、紫外線遮蔽能を持たせると同時に分散安定性が良好な状態で液相の種類を問わず高濃度に配合することができるので、透明性を要求される製品（例えば、化粧品、塗料、合成樹脂等）に高い紫外線遮蔽能を持たせることが可能となる。特に、化粧品に配合された場合、高濃度でも分散性がよいので、使用感がよい。また、光による基剤および配合剤の有機系材料の劣化も起こらないので、耐久性の点でも問題がない。

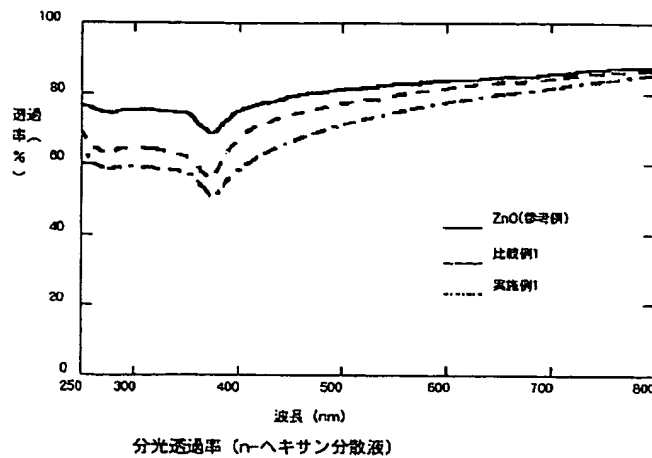
*

*【図面の簡単な説明】

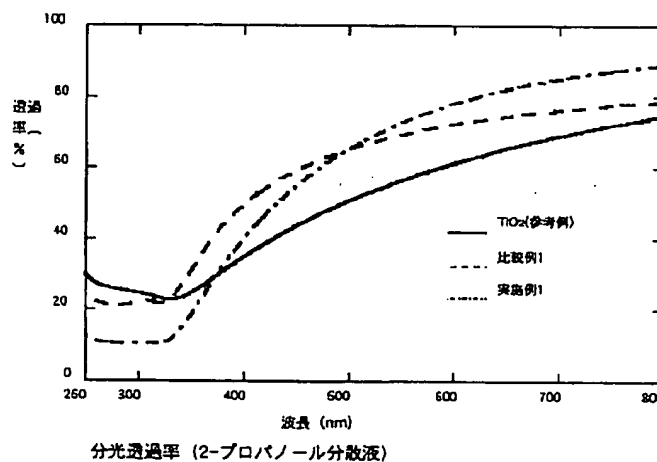
【図1】 n-ヘキサン分散液中における各波長に対する各種金属酸化物超微粒子の透過率を表したグラフである。

【図2】 2-プロパノール分散液中における各波長に対する各種金属酸化物超微粒子の透過率を表したグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 上元 好仁
神奈川県横浜市区南幸2丁目9番9-409号

(72)発明者 藤井 寿
神奈川県横浜市区栄区小山台2丁目9番7号

(72)発明者 奥田 徹也
神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰1丁目36番5号
第1鶴ヶ峰寮303号

(72)発明者 三谷 博明
東京都港区南青山4丁目9番18号 綺羅化
粧品株式会社内

Fターム(参考) 4G047 AA02 AB04 AC03 AD04 CA02

CB08 CC03 CD04

4K018 BD04

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-264632

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.Cl. C01G 9/02
B22F 1/00
B22F 1/02
C01G 23/04

(21)Application number : 11-069123

(71)Applicant : KANAGAWA PREFECTURE
KIRA KESHOHIN KK

(22)Date of filing : 15.03.1999

(72)Inventor : YOSHIOKA KEN
FUKAZAWA NOBUYUKI
UEMOTO YOSHIHITO
FUJII HISASHI
OKUDA TETSUYA
MITANI HIROAKI

(54) TRANSPARENT METAL OXIDE SUPERFINE PARTICLE HAVING ULTRAVIOLET
LIGHT SCREENING ABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a transparent metal oxide superfine particle having controlled photocatalytic activity, excellent dispersion stability, ultraviolet light screening ability and modified surface.

SOLUTION: This metal oxide superfine particle having a modified surface is obtained by making a surfactant composed of a polyoxyalkylene alkyl ether chain containing an end group with high acidity, and being capable of controlling HLB adsorbed on metal oxide superfine particle having 10-100 nm average particle diameter and a band gap corresponding to 3-5 eV to raise dispersion stability in a liquid phase and coating the particle with a thin layer of a polysiloxane using an alkoxysilane containing a plurality of alkoxy groups to control photocatalytic activity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The transparency metallic-oxide ultrafine particle which carried out surface treatment by making a polysiloxane form in a front face using alkoxysilane after carrying out distributed stabilization of the metallic-oxide ultrafine particle with a mean particle diameter of 10-100nm which has ultraviolet-rays electric shielding ability with a nonionic surfactant.

[Claim 2] The transparency metallic-oxide ultrafine particle according to claim 1 whose band gap of said metallic oxide is 3-5eV.

[Claim 3] Said nonionic surfactant is a transparency metallic-oxide ultrafine particle according to claim 1 which has an end group with high acidity and consists of a polyoxy alkyl alkyl ether chain which can control HLB.

[Claim 4] The transparency metallic-oxide ultrafine particle according to claim 1 which the alkoxy group of said alkoxysilane becomes from plurality.

[Translation done.]

● NOTICES ●

JPO and NCPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[Field of the Invention] It is transparent to a light field, photocatalyst activity is controlled, and this invention relates to the transparency metallic-oxide ultrafine particle which has the ultraviolet-rays electric shielding ability by which distributed stability was controlled and by which surface treatment was carried out.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, generally as an ultraviolet-rays electric shielding agent, the ultraviolet-rays electric shielding agent of an organic system has been used. However, this organic system ultraviolet-rays electric shielding agent has the problem that itself deteriorates by light, and, as for the ultraviolet-rays electric shielding agent, the conversion in an inorganic system from an organic system is called for in recent years. [0003] Then, as an ultraviolet-rays electric shielding agent of an inorganic system, I hear that ultrafine particles, such as titanium oxide with which the band gap of a metallic oxide is equivalent to 3-5eV, and a zinc oxide, have transparency high in a light field, and have high electric shielding nature in an ultraviolet-rays field, and they attract attention. However, since they have photocatalyst activity, degradation of the oil component contained in a basis or a compounding agent poses a problem. Moreover, when an ultraviolet-rays electric shielding agent is used for sun screen cosmetics etc., promoting oxidation of the sebum on a skin front face with this photocatalyst activity, and having effect which is not desirable is also pointed out. Therefore, controlling the photocatalyst activity on the above-mentioned front face of an ultrafine particle is called for. Furthermore, coincidence is asked also for improving distributed stability in the liquid phase of the above-mentioned ultrafine particle which raises ultraviolet-rays electric shielding ability in addition to control of said photocatalyst activity.

[0004] As an approach of controlling the photocatalyst activity on the above-mentioned front face of an ultrafine particle, the approach of reforming the front face of an ultrafine particle is proposed. And the approach of carrying out surface treatment of the titanium oxide indicated by (i) JP.1-153529A, for example as an approach of reforming this front face using an organic titanium compound, an anion system surfactant, and an organic silicon compound, the approach of carrying out surface treatment of the zinc oxide indicated by (ii) JP.4-181245A using a siloxane system inorganic compound and an acrylic organic compound, etc. are proposed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the former approach can be used only for the surface treatment of an amorphous titanium oxide ultrafine particle. On the other hand, although it is indicated that the latter approach carries out surface treatment of the zinc-oxide ultrafine particle, and can prepare a hydrophilic property and hydrophobicity (oleophilic), the cure to control of photocatalyst activity is not taken.

[0006] Moreover, when adding a metallic-oxide ultrafine particle as an ultraviolet-rays electric shielding agent for the products (for example, cosmetics, a coating, synthetic resin, etc.) of which transparency is required, the transparency in a light field is also required.

[0007] Furthermore, distributed stability is required when blending a metallic-oxide ultrafine particle with the above-mentioned product. As a basis blended, generally it roughly divides

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/04/25

JP.2000-264832A [DETAILED DESCRIPTION]

3/5 ページ

or less pH) acidity, it consists of polyoxy alkyl alkyl ether chains which can control HLB. As an end group, a phosphoric acid, a carboxylic acid, a sulfonic acid, and a sulfuric acid are desirable. As a polyoxy alkyl alkyl ether chain, a polyoxyethylene-alkyl-ether chain and a polyoxypropylene alkyl ether chain are desirable.

[0022] As an approach of making a non-ion system surfactant adsorbing, a surfactant is added one to 10% of the weight to a solution, and the approach of making it sticking to a particle front face is used for the inside which is fully distributing the metallic-oxide ultrafine particle in an organic solvent, distributing a particle enough at a room temperature.

[0023] As opposed to the thing of HLB which has the hexane large, for example, cyclohexane large, for example, etc. to the small thing of HLB as the above-mentioned organic solvent Ethanol, a methanol, etc. are desirable.

[0024] The alkoxysilane used for this invention has two or more alkoxy groups, and dimethyldimethoxysilane, monomethyl trimethoxysilane, a tetramethoxy silane, diethyldimethoxysilane, monoethyl trimethoxysilane, diethyldimethoxysilane, monoethyl triethoxysilane, a tetra-ethoxy silane, etc. are mentioned as such a thing. Into an organic solvent, it dissolves 0.01 to 10% of the weight, and alkoxysilane is used.

[0025] As an organic solvent used here, a methanol, ethanol, etc. are desirable, for example. [0026] The reaction with the metallic-oxide ultrafine particle by which distributed stabilization was carried out with alkoxysilane and a nonionic surface active agent is performed when the surface water of adsorption and alkoxysilane which acidified by the strong, acid end group of a surfactant under 20-80-degree C temperature conditions and in the organic solvent cause hydrolysis and a polycondensation.

[0027]

[Example] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained concretely.

[0028] The example 1 zinc-oxide ultrafine particle (30nm of mean diameters) was added in the hexane solution (6 % of the weight) of the tetra-oxyethylene lauryl ETERURIN acid (it is henceforth called Activator A incidentally HLB= 9.9) which is a surface active agent, and after making it adsorb, stirring at a room temperature for about 1 hour, the zinc oxide ultrafine particle which made the surface active agent stick to a front face was obtained after filtration / desiccation. The zinc-oxide ultrafine particle by which added this in the ethanol solution (1 % of the weight) of a tetra-ethoxy silane, and was made to react at 70 degrees C for 1 hour, distributed stabilization was carried out with the surfactant after filtration desiccation, and the thin layer coat was carried out by the polysiloxane was obtained.

[0029] About the sample obtained as mentioned above, as it was the following, evaluation of ultraviolet-rays electric shielding nature and light transparency, photocatalyst activity, and distributed stability was performed. A result is respectively shown in drawing 1 and drawing 2. Table 1, and Table 2.

[0030] [ultraviolet-rays electric shielding nature and a light transparency appraisal method] — 5mg of obtained samples — n-hexane or 2-propanol 50ml — ultrasonic distribution was carried out in inside, the small quantity was extracted, it poured into the quartz cell of 10mm angle, and the ultraviolet-visible absorption spectrum was measured using the spectrophotometer (Shimadzu UV-3100PC) with the transmission method.

[0031] a [photocatalyst activity appraisal method] — 1g of obtained samples — cyclohexane 150ml — the photoreaction was made to perform with constant temperature (room temperature), pouring into an internal irradiation mold photochemical-reaction machine what was distributed to inside, and performing sufficient stirring, irradiating with a high-pressure mercury lamp (100W). The cracking severity of a cyclohexane was searched for and carrying out the quantum of the amount of generation 5 hours after the cyclohexanone independently generated in that case by NMR (JEOL JNM400A) estimated photocatalyst activity.

[0032] [Dispersibility appraisal method] When HLB uses a small hydrophobicity) surfactant for 1g of obtained samples and HLB uses a large (hydrophilic property) surfactant for 50ml of liquid paraffins, after performing ultrasonic distribution in addition to diethylene-glycol 50ml, it put abbreviation half a day and dispersibility was evaluated from sedimentation volume (it is

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/04/25

and there is a case of a hydrophilic property or hydrophobic (oleophilic) both, and also when it is which, it is called for that distributed stability is good. It is demanded in order that that distributed stability is maintained may heighten an ultraviolet-rays shielding effect, even if it blends by high concentration especially.

[0008] This invention takes an example about the above technical problems, photocatalyst activity is controlled and the purpose offers the transparency metallic-oxide ultrafine particle which has the ultraviolet-rays electric shielding ability by which distributed stability was controlled.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above technical problems, the transparency metallic-oxide ultrafine particle of this invention has the following descriptions.

[0010] (1) After carrying out distributed stabilization of the metallic-oxide ultrafine particle with a mean particle diameter of 10-100nm which has ultraviolet-rays electric shielding ability with a nonionic surfactant, it is the transparency metallic-oxide ultrafine particle which was made to form a polysiloxane in a front face using alkoxysilane, and carried out surface treatment.

[0011] By having considered as the metallic-oxide ultrafine particle which set mean particle diameter to 10-100nm, it will have transparency in a light field. Moreover, photocatalyst activity is controlled by making a polysiloxane form in a front face.

[0012] (2) In the transparency metallic-oxide ultrafine particle of the above-mentioned (1) publication, the band gap of said metallic oxide is 3-5eV.

[0013] By having set the band gap of a metallic oxide to 3-5eV, it will have transparency in a light field, and will have ultraviolet-rays electric shielding ability.

[0014] (3) In the transparency metallic-oxide ultrafine particle of the above-mentioned (1) publication, while said nonionic surfactant has an end group with high acidity, it consists of a polyoxy alkyl alkyl ether chain which can control HLB.

[0015] By making the above-mentioned nonionic surfactant stick to a metallic-oxide ultrafine particle, distribution of a metallic-oxide ultrafine particle can be stabilized and it can promote making the thin layer of a polysiloxane form in a particle front face subsequently to homogeneity. Moreover, distributed stabilization can be carried out at both of the basis of a drainage system or an oil system by choosing the surface active agent with which HLB (the hydrophilic property, oleophilic balance of a surface active agent) differs. Furthermore, even if it carries out high concentration combination, distributed stability is good for a product.

[0016] (4) The alkoxy group of said alkoxysilane consists of plurality in the transparency metallic-oxide ultrafine particle of the above-mentioned (1) publication.

[0017] By using the alkoxysilane which an ARUKKOKISHI radical becomes from plurality, it can be firm on a metallic-oxide particle front face, and a polysiloxane can be covered to a thin layer, and photocatalyst activity can be controlled.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Below, one suitable example of this invention is explained.

[0019] A mean diameter is 10-100nm, and this invention relates to that to which the alkoxy group carried out the thin layer coat of the polysiloxane to it using the alkoxysilane which consists of plurality after making the surfactant which consists of a polyoxy alkyl alkyl ether chain which can control HLB stick to it, while it had an end group with high acidity in the metallic-oxide ultrafine particle by which a band gap is equivalent to 3-5eV.

[0020] A band gap is 3-5eV, and, as for the metallic oxide used in this invention, titanium oxide, a zinc oxide, cerium oxide, etc. are mentioned as such a thing. An absorption effect and a scattering effect are large to two, and the ultraviolet-rays shielding effect by inorganic system ingredient like a metallic oxide is divided. In order to enlarge a scattering effect, as a class of ingredient, titanium oxide with a large refractive index and a zinc oxide are desirable. Moreover, in order to be transparent in a light field and to enlarge a scattering effect in 200nm or less and an ultraviolet radiation field, 10-100nm of mean particle diameter is desirable. That is, 10-100nm is desirable.

[0021] While the nonionic surfactant used for this invention has an end group with high (three

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/04/25

JP.2000-264832A [DETAILED DESCRIPTION]

4/5 ページ

defined as $\frac{\text{height of precipitophore}}{\text{(the whole height)}}$, namely, the thing which has bad dispersibility — particles — sticking — bulk — since it becomes high and acts like a large drop child seemingly — quick — sinking — bulk — since most particles are distributing in liquid what has good dispersibility to sedimentation volume becoming large in order to make high precipitate, though sedimentation is slow and sediments, in order to sediment with a particle, since a particle is densely got blocked, sedimentation volume becomes small.

[0033] Example 2 example 2 was based on the above-mentioned manufacture approach except having replaced the nonionic surface active agent with titanium oxide, and having replaced the tetra-oxyethylene dodecylether phosphoric acid (HLB=9.0) with the deca oxyethylene tridecyl ETERURIN acid (HLB=13.3) (it being henceforth called Activator B) for the zinc oxide of an example 1.

[0034] It flowed back at 70 degrees C for 1 hour, having added the example of comparison 1 zinc-oxide ultrafine particle to the ethanol solution (1 % of the weight) of a tetra-ethoxy silane, and stirring it, and the sample which carried out surface treatment by the polysiloxane was obtained after filtration desiccation.

[0035] The example 2 of example of comparison 2 comparison was based on the above-mentioned manufacture approach except having replaced the zinc oxide of the example 1 of a comparison with titanium oxide.

[0036]

[Table 1]

| 例1 各試料の光透過率 | |
|----------------|-------------|
| 試料名 | 500nm波長の透過率 |
| 真鍮例1 | 0 % |
| 比較例1 | 0 % |
| 参考例 (水処理用ZnO) | 0.033 % |
| 真鍮例2 | 0.035 % |
| 比較例2 | 0.038 % |
| 参考例 (水処理用TiO2) | 0.107 % |

[Table 2]

| 例2 各試料の分散性 | |
|------------------|-------|
| 試料名 | 分散性評価 |
| 真鍮例1-(1)試料濃度 20% | 5/40 |
| 真鍮例1-(2)試料濃度 10% | 20/40 |
| 比較例1 | 20/40 |
| 参考例 (水処理用ZnO) | 20/40 |
| 真鍮例2 | 4/40 |
| 比較例2 | 10/40 |
| 参考例 (水処理用TiO2) | 16/40 |

注) 真鍮例1-1を削いで、試料濃度は全て2%

[0037] [Evaluation of a result]

1. Although light transparency fell slightly from the result of ultraviolet-rays electric shielding nature and light transparency drawing 1 when polysiloxane processing of the zinc-oxide ultrafine particle was carried out, the ultraviolet-rays shielding effect improved a little. If surfactant processing is carried out in addition to this, this inclination has become strong further. Also in the titanium oxide ultrafine particle, the same inclination has been checked from the result of drawing 2.

[0038] 2. The result of the photocatalyst activity table 1 shows that photocatalyst activity is controlled because a zinc oxide and a titanium oxide ultrafine particle carry out polysiloxane

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/04/25

processing.

[0039] 3. Although the dispersibility in the inside of n-hexane which is a nonpolar solvent does not change from the result of the distributed stability table 2 even if it carries out polysiloxane processing of the case of a zinc oxide, when it processes with the small surfactant (oleophilic) A of HLB in addition to it, sedimentation volume comes to be smaller than an unsettled zinc oxide 1/4, and it turns out that dispersibility is improving 4 times. Moreover, it has checked also about possibility that one 5 times the amount of this and sedimentation volume equivalent to a ** unsettled zinc oxide are shown, and a zinc oxide can be blended with high concentration. When the dispersibility over the 2-propanol which is a polar solvent (hydrophilic solvent) when polysiloxane processing of the case of titanium oxide is carried out improves and it processes with the large surface active agent B of HLB (type with a powerful hydrophilic property) in addition to it, sedimentation volume comes to be smaller than unsettled titanium oxide 1/4, and it turns out that dispersibility is improving 4 times.

[0040] Even if it has ultraviolet-rays electric shielding capacity transparent [the transparency metallic-oxide particle of this invention], and high, and the photocatalyst activity by light was controlled and it blended said ultrafine particle with high concentration from the above-mentioned result, it became clear that it is transparent and distributed stability is good.

[0041]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to the transparency metallic-oxide ultrafine particle concerning this invention, it has high transparency and electric shielding nature high in an ultraviolet radiation field in a light field, and degradation of the organic system ingredient by light is not caused to coincidence, but without being based on the classes (a drainage system or oil system) of liquid phase, distributed stability offers a good metallic-oxide ultrafine particle, and can do it. Furthermore, since distributed stability can blend the transparency metallic-oxide ultrafine particle concerning this invention with high concentration regardless of the class of liquid phase in the good condition while it gives ultraviolet-rays electric shielding ability, it becomes possible [giving high ultraviolet-rays electric shielding ability to the products (for example, cosmetics, a coating, synthetic resin, etc.) of which transparency is required]. Since dispersibility of high concentration is good when especially blended with cosmetics, a feeling of use is good. Moreover, since degradation of the organic system ingredient of the basis by light and a compounding agent does not take place, either, it is satisfactory also in respect of endurance.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a graph showing the permeability of the various metallic-oxide ultrafine particles to each wavelength in n-hexane dispersion liquid.

[Drawing 2] It is a graph showing the permeability of the various metallic-oxide ultrafine particles to each wavelength in 2-propanol dispersion liquid.

[Translation done.]